

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-281018

(43) 公開日 平成7年(1995)10月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/20	1 0 1			
C 0 9 B 69/00		Z		
C 0 9 D 11/00	P T E			
G 0 3 F 7/004	5 0 5			
7/022				

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-68674

(22) 出願日 平成6年(1994)4月6日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 日城 良樹

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 山本 茂樹

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 竹山 尚幹

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【目的】 塗布性、色調及び解像度等の諸性能に優れたポジ型レジスト組成物を提供する。

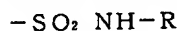
【構成】 水素原子が1個置換されたスルホンアミド基を有する化合物、アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド化合物、及び主成分として乳酸エステルを含有するレジスト溶剤を含むことを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【効果】 上記レジスト溶剤は上記の置換スルホンアミド基を有する化合物の良溶剤であり、又、当該化合物が色素であっても上記レジスト組成物はその経時安定性に優れているから、諸性能に優れたカラーフィルターを与える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素原子が1個置換されたスルホンアミド基を有する化合物、アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド化合物、及び主成分として乳酸エステルを含有するレジスト溶剤を含むことを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項2】 水素原子が1個置換されたスルホンアミド基を有する化合物が下式



(Rはアルキル、シクロアルキル、アルキルカルボニルアミノアルキル、アルキルカルボニルアミノ、シクロヘキシルアルキル、アルコキシ、アルコキシアルキル、アリール、アラールキルもしくはアルキルカルボニルオキシ基を表わす。)で示される基を有する化合物である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 式 $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{R}$ (Rは請求項2に記載の意味を表わす。)で示される基を有する化合物がシアン、マゼンタ又はイエロー色素である請求項2に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】 乳酸エステルが乳酸エチルである請求項1～3のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項5】 補助成分としてN, N-ジメチルホルムアミドを含有するレジスト溶剤を含む請求項1～4のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項6】 さらに、塗布性改良剤を含む請求項1～5のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項7】 キノンジアジド化合物がo-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルである請求項1～6のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項8】 さらに、架橋剤を含む、請求項1～7のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は特に固体撮像素子、遮光膜及びセンサー等の用途に用いられるポジ型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 CCD 及びLCD等の固体撮像素子に用いられているカラーフィルターには3原色又は3補色系の色素が使用されており、これらの色素は固体撮像素子の良好な色再現性や画像再現性を得るために欠かせないものである。カラーフィルターの製造法として近年試みられているレジスト組成物を用いる方法でも、色素がレジスト溶剤に十分な溶解度を有しないので濃色のレジスト組成物を得ることが難しく、さらに、レジスト溶剤及び色素等の組合せによっては組成物の経時安定性が悪くなるという問題点がある。このように、従来のレジスト組成物は種々の問題点を有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記問題点を解決して、経時安定性、塗布性、色濃度及び微細度等の諸性能に優れたポジ型レジスト組成物を提供する。

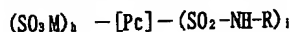
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、水素原子が1個置換されたスルホンアミド基を有する化合物、アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド化合物、及び主成分として乳酸エステルを含有するレジスト溶剤を含むことを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

【0005】 水素原子が1個置換されたスルホンアミド基を有する化合物としては、例えば下式



(Rはアルキル、シクロアルキル、アルキルカルボニルアミノアルキル、アルキルカルボニルアミノ、シクロヘキシルアルキル、アルコキシ、アルコキシアルキル、アリール、アラールキルもしくはアルキルカルボニルオキシ基を表わす。)で示される基を有する化合物等が挙げられる。上式で示される基を有する化合物としては、例えばシアン、マゼンタ又はイエロー色素等が挙げられる。シアン色素としては、例えば下式



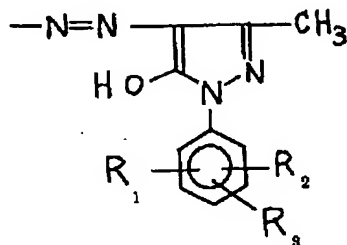
(式中、Pcはフタロシアニン核を表わし、h及びiは各々 SO_2M 及び $\text{SO}_2\text{NH}-\text{R}$ の平均置換数を表わし、Rは上記と同じ意味を表わし、 SO_2M はスルホン酸基又はスルホン酸塩を表わすが、h及びiは各々 $h+i \leq 4$ であり、 $h \leq 3$ であり、且つ $i=1 \sim 4$ を満足するものとする。)で示される色素等が挙げられる。イエロー色素としては、例えば一般式(1)



【式中、M'は下式

【0006】

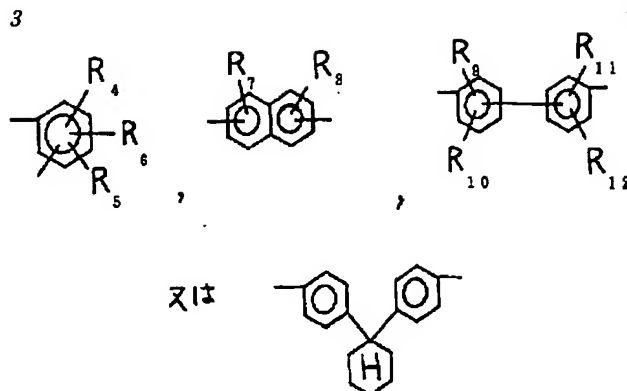
【化1】



【0007】 【式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は各々独立して水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、スルホン酸基、スルホン酸塩又は $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{R}$ (Rは上記と同じ意味を表わす)基を表わすが、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ の中少なくとも1つは $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{R}$ を表わす。)で示される基を表わし、Jは下式

【0008】

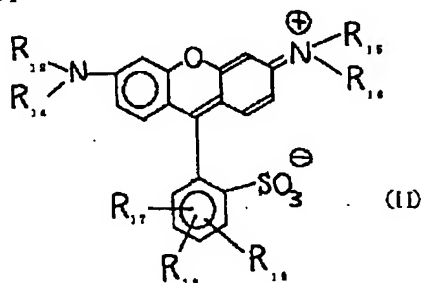
【化2】



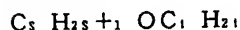
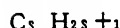
【0009】(式中、 $R_4 \sim R_{12}$ は各々独立して水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、スルホン酸基、スルホン酸塩又は上記 $-SO_2-NH-R$ を表わす。)で示される架橋基を表わし、 G は上記の M' 、水素原子、或いは置換されていてもよいフェニルアソフェニル、ナフチルアソフェニル、フェニルアソナフチルもしくはナフチルアソナフチル基を表わし、 R は上記と同じ意味を表わす。)で示される色素等が挙げられる。マゼンタ色素としては、例えば一般式(II)

【0010】

【化3】



【0011】(式中、 $R_{13} \sim R_{16}$ は各々独立して水素原子、置換されていてもよいアルキル又はアリール基を表わし、 $R_{17} \sim R_{19}$ は各々独立して水素原子、置換されていてもよいアルキル又はアリール基、スルホン酸基、スルホン酸塩或いは $-SO_2-NH-R$ (R は上記と同じ意味を表わす)を表わすが、 $R_{13} \sim R_{16}$ で表わされるアリール基の置換基、並びに $R_{17} \sim R_{19}$ の中少なくとも1つは上記 $-SO_2-NH-R$ を表わす。)で示される色素等が挙げられる。好ましい R としては、例えば下式



(式中、 s 及び t は各々1以上20以下の整数を表わすが、 $s+t \leq 30$ である。)等で示される基が挙げられる。上記の水素原子が1個置換されたスルホンアミド基を有する化合物は、例えばC.I. Acid Colour 及びC.I. Direct Colour 等に記載の染料から選ばれる色素をジメチルホルムアミド中で塩化チオニルと反応させて相当する

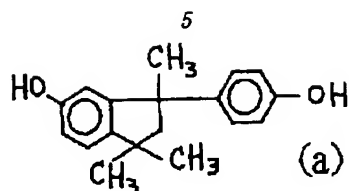
スルホニルクロリドを得、次いで当該スルホニルクロリドを式 RNH_2 (R は上記と同じ意味を表わす。)で示される1級アミンと反応させることにより、容易に製造することができる。

【0012】レジスト溶剤の主成分である乳酸エステルとしては乳酸エチル及び乳酸メチル等が好ましい。好ましいレジスト溶剤としては、例えば補助成分として N 、 N -ジメチルホルムアミド等を含有する溶剤が挙げられる。主成分である乳酸エステルと補助成分との好ましい割合は重量比で100 : 0~50 : 50であり、より好ましい割合は95 : 5~55 : 45である。本発明のポジ型レジスト組成物はさらに、塗布性改良剤を含んでいてもよい。好ましい塗布性改良剤としては、例えば変性シリコンオイル及びシリコン系界面活性剤等が挙げられる。好ましい変性シリコンオイルとしては、エポキシ、アルキル、アミノ、カルボキシル、アルコール、フッ素、アルキル・アラルキル・ポリエーテル、エポキシ及びエポキシ・ポリエーテル変性シリコンオイルが挙げられる。ポジ型レジスト組成物の固形分中の塗布性改良剤の好ましい含有量は0.0001~10重量%であり、より好ましい含有量は0.001~1重量%である。

【0013】アルカリ可溶性樹脂としては、例えばポリビニルフェノール、ポリイミド前駆体、ビニルフェノール共重合体等のビニル重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、当該スチレン-マレイン酸共重合体の部分エステル体、無水マレイン酸-メチルメタクリレート共重合体、当該無水マレイン酸-メチルメタクリレート共重合体のエステル体、及びノボラック樹脂等が挙げられる。ノボラック樹脂としては、例えばフェノール類とアルデヒド類とを縮合させて得られる樹脂が挙げられる。好ましいフェノール類としては、例えば m -クレゾール、 p -クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、及び下式

【0014】

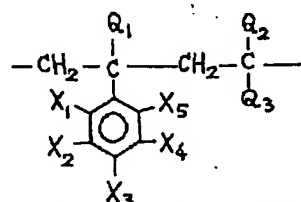
【化4】



【0015】で示される化合物等が挙げられる。好ましいアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド等が挙げられる。好ましいビニル重合体としては、例えば下式

【0016】

【化5】



【0017】(式中、 Q_1 及び Q_2 は各々独立して水素原子又はアルキル基を表わし、 Q_3 はアルキル、アリール、アルコキシ、ヒドロキシアリールもしくはアルキルカルボニルオキシ基を表わし、 $X_1 \sim X_5$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又は水酸基を表わすが、 $X_1 \sim X_5$ の中少なくとも1つは水酸基である。)で示される構造を含む重合体等が挙げられる。アルカリ可溶性樹脂は単独で、又は2種以上混合して用いられる。

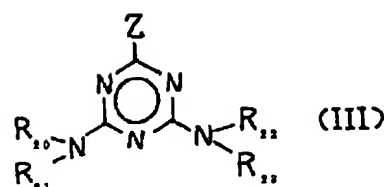
【0018】好ましいキノンジアジド化合物としては、例えば α -ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、 α -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル及び α -ベンゾキノンジアジドスルホン酸エステル等が挙げられる。より好ましいキノンジアジド化合物としては α -ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルが挙げられる。これらのキノンジアジド化合物は半導体用ポジ型レジスト組成物に感光剤として添加されているものであり、その製造方法は公知である。本発明のポジ型レジスト組成物は前記化合物、アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド化合物及びレジスト溶剤に加えて、さらに架橋剤を含んでもよい。架橋剤としては上記アルカリ可溶性樹脂を熱又は酸により硬化させるものであればよく、特に制限されない。好ましい架橋剤としては、例えば下式

$-(CH_2)_n-OY$

(式中、 Y は水素原子又は低級アルキル基を表わし、 n は1~4の整数を表わす。)で示される基を有する化合物等が挙げられる。上式で示される基を有する化合物としては、例えば一般式 (III)

【0019】

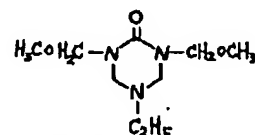
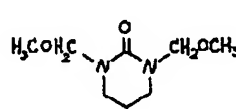
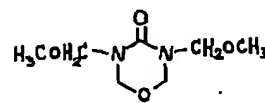
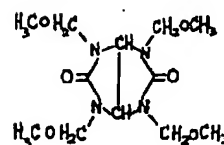
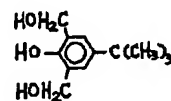
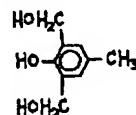
【化6】



【0020】(式中、 Z は $-N(R_{24})(R_{25})$ 又は置換されていてもよいアリール基を表わし、 $R_{20} \sim R_{26}$ は各々独立して水素原子又は上記 $-(CH_2)_n-OY$ を表わす。)で示される化合物、及び下式

【0021】

【化7】



【0022】で示される化合物等が挙げられる。これらの架橋剤は例えば特開平 1-293339号公報等に記載された公知化合物である。架橋剤は単独で、又は2種以上混合して用いられる。本発明のポジ型レジスト組成物は後述する光酸発生剤を含んでもよい。光酸発生剤としては光により直接もしくは間接的に酸を発生するものであればよく、特に制限されない。好ましい光酸発生剤としては、例えば、特開平 4-163552号公報に記載されているトリハロメチルトリアジン系化合物、特開平 1-57777号公報に記載されているジスルホン化合物、下式

$Q_4-SO_2-SO_2-Q_5-SO_2-SO_2-Q_6$

(式中、 Q_4 及び Q_6 は各々独立して置換されていてもよいアリール、アラリル、アルキル、シクロアルキル又は複素環基を表わし、 Q_5 は置換されていてもよいアリール基を表わす。)で示される化合物、特開平 1-293339号公報に記載されているスルホン酸エステル基を含む光酸発生剤、下式

$CF_3-SO_2O-(CH_2)_d-Y_0$

(式中、 Y_0 は置換されていてもよいアリール基を表わし、 d は0又は1を表わす。)で示される化合物、下式

$CF_3-SO_2O-[C(Y_1)(Y_2)]_e-C(O)-Y_3$

(式中、 Y_1 及び Y_2 は各々独立して置換されていてもよいアリール、アルキル又はアルコキシ基を表わし、 Y_3 は置換されていてもよいアリール基を表わし、 e は1又は2

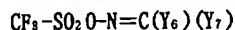
7

を表わす。)で示される化合物、下式



(式中、Y₄は置換されていてもよいアルキル基を表わし、Y₆は置換されていてもよいアリール基を表わす。)

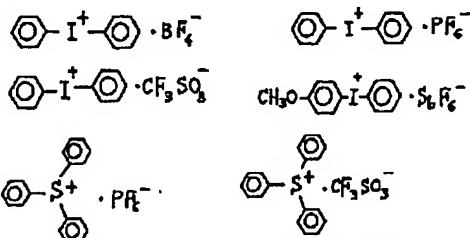
で示される化合物、下式



(式中、Y₆は水素原子又は置換されていてもよいアリールもしくはアルキル基を表わし、Y₇は置換されていてもよいアリール基を表わす。)で示される化合物、下式

【0023】

【化8】



【0024】で示されるオニウム塩等が挙げられる。ポジ型レジスト組成物の固形分である前記化合物、アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤及び光酸発生剤の好ましい使用量は、レジスト溶剤中に各々1~50、1~50、1~50、0~30及び0~30重量%である。露光に用いられる好ましい照射線としては、例えば紫外線及び遠紫外線等が挙げられる。

【0025】

【0029】で示される酸性染料〔住友化学工業(株)製スミノール ミリング イエロー-MR〕20g、塩化チオニル100ml及びジメチルホルムアミド15gの混合物を還流条件で30分反応させた後、得られた反応混合物を氷水中に注いだ。析出したスルホニルクロリドを濾過後、洗浄及び乾燥後、1,5-ジメチルヘプテリルアミンとテトラヒドロフラン中で反応(モル比1:2)させてイエロー色素(λ_{max} = 約410nm (ジメチルホルムアミド 40 中))を得た。

【0030】合成例2~5

下式

【0031】

【化10】

8

*【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物ではレジスト溶剤が、水素原子が1個置換されたスルホンアミド基を有する化合物を良く溶解するので上記化合物を高濃度で含有させることができ、又、前記化合物が色素であってもその経時安定性に優れている。従って、上記レジスト組成物は色濃度、微細度及び色調等の性能に優れている。

【0026】

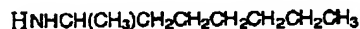
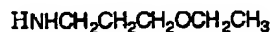
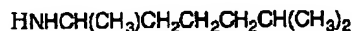
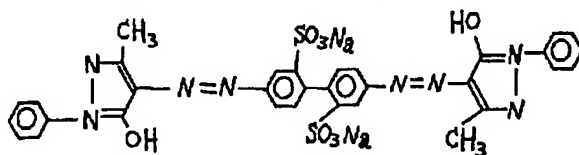
【実施例】次に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。例中、部は重量部を示す。尚、参考例における共通の条件は以下のとおりである。カラーフィルターを製造する際、シリコンウエハー又は石英ガラスウエハーに色素、キノンジアジド化合物、アルカリ可溶性樹脂及び溶剤等を含むレジスト組成物をスピコートし、加熱して有機溶剤を蒸発させた後、マスクを通して露光を行い、次いで現像してモザイクパターンを得た〔露光はニコン社製1線露光ステッパー-NIKON NSR(NA=0.50)により行った。又、アルカリ性現像液は住友化学工業(株)製SOPD又は3%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液を用いた〕。さらに、ポジ型パターンを全面露光後、加熱(180℃、20分)してカラーフィルターを得た。

【0027】合成例1

下式

【0028】

【化9】



【0032】で示される1級アミンを各々用いる以外は、合成例1と同様にしてイエロー色素を各々得た。

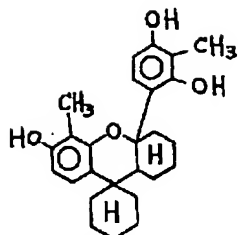
【0033】実施例1

合成例1で得たイエロー色素0.8部、m-クレゾール/p-クレゾール/ホルムアルデヒド(モル比50/50/75)混合物から得られたクレゾールノブラック樹脂1部、下式

【0034】

9

【化11】



【0035】で示されるフェノール化合物の α -ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル（平均2個の水酸基がエステル化されている）0.8部、ヘキサメトキシメチロール化メラミン0.3部、1%ポリエーテル変性シリコンオイル（東レシリコン社製SE-8400）乳酸エチル溶液0.06部、ジメチルホルムアミド0.7部及び乳酸エチル9.5部の混合物をメンブランフィルターを用いて加圧濾過してポジ型レジスト組成物を得た。前記ウエハー上に上記レジスト組成物をパターンニングして得たカラーフィルターは薄膜（0.6 μm ）でも色濃度が濃く、色調、微細度及びパターン形状等の諸性能に優れていた。

【0036】実施例2～5

合成例1で得たイエロー色素に代えて合成例2～5で得

10

たイエロー色素を用いる以外は、実施例1と同様にしてレジスト組成物及びカラーフィルターを得た。これらのカラーフィルターは実施例1と同様の性能を有していた。

【0037】実施例6

m-クレゾール/p-クレゾール/ホルムアルデヒド（モル比50/50/75）混合物から得られたクレゾールノボラック樹脂1部に代えて前記化4で示される化合物(a)及びホルムアルデヒド（モル比95/100）混合物から得られたノボラック樹脂0.3部並びにマルカリンカーCST-70〔丸善石油（株）製のスチレン-ビニルフェノール共重合体〕0.7部の混合樹脂を用いる以外は、実施例1と同様にしてレジスト組成物及びカラーフィルターを得た。このカラーフィルターは実施例1と同様の性能を有していた。

【0038】実施例7

合成例1で得たイエロー色素に代えてオレオゾールファストブルーRL〔田岡化学（株）製の銅フタロシアニン染料〕を用いる以外は、実施例6と同様にしてポジ型レジスト組成物及びカラーフィルターを得た。このカラーフィルターは実施例1と同様の性能を有していた。